

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3532335 A1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C25 B 1/04**  
H 01 M 8/06

②① Aktenzeichen: P 35 32 335.3  
②② Anmeldetag: 11. 9. 85  
④③ Offenlegungstag: 12. 3. 87

DE 3532335 A1

⑦① Anmelder:  
Winsel, August, Prof. Dr., 6233 Kelkheim, DE

⑦② Erfinder:  
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Galvanische Zelle zur Entwicklung von Wasserstoff bzw. Sauerstoff

Die Erfindung betrifft eine Zelle zur Gasentwicklung, die im Ausgangszustand a) nur elektrochemisch oxidierbare Substanz und eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode und einen wäßrigen Elektrolyten oder b) nur elektrochemisch reduzierbare Substanz und eine Sauerstoff-Entwicklungselektrode und einen wäßrigen Elektrolyten enthält und bei von außen erzwungenem Stromdurchgang Wasserstoff oder Sauerstoff bildet, der in den Poren einer Gasdiffusions-elektrode entsteht und über die Poren einer hydrophoben Diffusionsmembran in den Außenraum gelangt, während der Elektrolyt durch die hohe Kapillardepression dieser Membran im Innenbereich des Zellgefäßes gehalten wird.

DE 3532335 A1

1. Galvanische Zelle zur Entwicklung von Wasserstoff bzw. Sauerstoff, welche eine Anode, eine Kathode und eine wäßrigen Elektrolyten in einem Metall- und/oder Kunststoffgehäuse enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im Ausgangszustand im wesentlichen nur elektrochemisch oxidierbare Substanz als Anodenmasse und eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode oder elektrochemisch reduzierbare Substanz als Kathodenmasse und eine Sauerstoff-Entwicklungselektrode enthält und bei Stromfluß Wasserstoff oder Sauerstoff gebildet wird, der in den Poren einer als Kathode bzw. Anode fungierenden Gas-Diffusionselektrode entsteht und über die Poren einer hydrophoben Diffusionsmembran in den Außenraum gelangt.
2. Wasserstoff-Entwicklungszelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Metallanode, vorzugsweise Zinkanode, eine Wasserstoffkathode und einen alkalischen Elektrolyten enthält, wobei die Kathode aus einer PTFE-gebundenen Metall- und/oder Kohle-Pulverschicht besteht, die in ein Metallnetz als Stromableiter eingebracht ist und auf der vorzugsweise netzabgewandten Seite eine poröse PTFE-Folie auflaminiert, z. B. aufgewalzt, enthält.
3. Sauerstoff-Entwicklungszelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Metalloxidkathode, vorzugsweise aus  $MnO_2$  und Leitgraphit, eine Sauerstoffanode und einen alkalischen Elektrolyten enthält, wobei die Anode aus einer PTFE-gebundenen Pulverschicht aus einem alkalibeständigen Metall oder einer Metall-Legierung und/oder aus Kohlenstoff besteht, die in ein Metallnetz als Stromableiter eingebracht ist und auf der vorzugsweise netzabgewandten Seite eine poröse PTFE-Folie auflaminiert, z. B. aufgewalzt, enthält.
4. Verfahren zum Betrieb einer galvanischen Zelle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß durch Schließen eines äußeren Stromkreises, eventuell unter Zuhilfenahme einer Gleichstromquelle, ein Stromfluß erzeugt wird und daß das dadurch in zeitlich durch den Strom bestimmter Menge entstehende Gas zum Transport eines fluiden Mediums verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4 zum Betrieb einer Zink/Luft-Zelle marktgängiger Konstruktion, dadurch gekennzeichnet, daß bei Ausschluß von Sauerstoff durch Schließung des äußeren Kreises, eventuell unter Zuhilfenahme einer weiteren Gleichspannungsquelle, ein Stromfluß erzeugt wird, der zur Entwicklung von Wasserstoff führt, und daß das entstehende Gas zum Transport eines fluiden Mediums verwendet wird.
6. Verwendung einer handelsüblichen Zink/Luft-Zelle als Gasentwicklungszelle nach Anspruch 1.

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist eine elektrochemische Zelle dergestalt, daß bei Stromdurchgang Wasserstoff oder Sauerstoff in zum Strom nahezu äquivalenter Menge entsteht und über eine PTFE-Membran in den Außenraum der geschlossenen Zelle abgegeben wird. Insbesondere ist die PTFE-Membran Teil einer Gasdiffusions-Elektrode, z. B. einer Wasserstoff-Kathode oder einer Sauerstoff-Anode, wie sie in der Elektrolysetech-

nik in Abwandlung der Brennstoffzellentechnik verwendet werden. Dabei kann die Gaserzeugung sowohl unter Auskopplung als auch unter Einkopplung von elektrischer Energie erfolgen.

- 5 Es ist bekannt, katalytische oder elektrochemische Vorgänge der Gasentwicklung zum Transport von Flüssigkeiten für technische Zwecke zu benutzen. So wird z. B. durch katalytische Zersetzung von Hydrazin in Wasserstoff und Stickstoff ein arbeitsreiches Druckgas erzeugt, mit dem innerhalb kurzer Zeit die mit Wasser vollgelaufenen Tanks von Unterwasser-Fahrzeugen leergedrückt werden können. Je nach Art des Katalysators enthält das Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch einen mehr oder weniger großen Anteil von Ammoniak. Mit steigendem Gehalt an Ammoniak wird ein heißes Spaltgas geliefert, dessen Druckenergie zum Betrieb von Steuertriebwerken in der Weltraumtechnik ausgenutzt wird.

Man kann auch den Sauerstoff, der katalytisch aus Wasserstoffperoxid freigesetzt wird, als Druckgas verwenden. Als Katalysator kommt hierbei insbesondere Silber in Betracht. Auch bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid wird eine große Wärmemenge frei, die im allgemeinen ein besonderes Wärmemanagement erforderlich macht.

Gemeinsam ist den beiden genannten Gaserzeugungsprozessen, daß die pro Zeiteinheit freigesetzte Gasmenge durch den Diffusions- oder Konvektionsstrom der Reaktionsflüssigkeit zum Katalysator bestimmt wird, die Reaktion also nur gestoppt werden kann, wenn dieser Transportvorgang unterbrochen wird. Es ist schon vorgeschlagen worden, selbstregelnde Zersetzer für Hydrazin und Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Katalysatorstrukturen zu bauen, wie sie in der Gasdiffusionselektrodenteknik Verwendung finden (Ventil-Elektroden, USP 32 01 282; DBP 15 42 565). Bei diesen Zersetzern fungiert der Gasdruck als Steuergröße. Betreibt man sie mit einer wäßrigen, verdünnten Lösung von Hydrazin bzw. Wasserstoffperoxid, so kann die Gaserzeugungsrate z. B. konstant gehalten werden, wenn man den Fluß des Abwassers konstant hält.

Man kann Wasserstoff auch dadurch erzeugen, daß man ein unedles Metall mit einer Lauge oder Säure korrodiert. Überschüttet man z. B. Zink mit Salzsäure, so entsteht Wasserstoff und Zinkchlorid geht in Lösung. Auch in alkalischer Lösung wird bei der Zinkkorrosion Wasserstoff entwickelt. Allerdings beobachtet man an sehr sauberem Zink kaum eine Wasserstoffentwicklung, da an diesem Metall die Wasserstoffüberspannung besonders hoch ist. Die Trägheit der Zinkauflösung in alkalischem Medium wird noch durch die Ausbildung von Zinkoxid-Passivschichten unterstützt.

- Man kann den Korrosionsvorgang allerdings dadurch beschleunigen, daß man das Zinkmetall mit einem anderen Metall verunreinigt, das eine niedrigere Wasserstoffüberspannung hat. Bekannt ist das Experiment, bei dem ein sauberes Zinkblech mit einem Platindraht berührt wird. Dann entsteht an dem Platindraht Wasserstoff, und das Zink korrodiert besonders in der Umgebung der Berührungsstelle.

Es ist auch bekannt, daß man ein Stück massives Zinkmetall durchbohrt und mit einem Molybdenstab verlötet. Auch so wird einen Korrosionselement erzeugt, dessen Wasserstoffentwicklung man durch die Größe der Fläche des die Wasserstoffabscheidung begünstigenden Metalles bestimmen kann.

Ein solches Kurzschlußelement ist jedoch sehr von

den Zufälligkeiten abhängig, unter denen die die Korrosion bestimmenden Oberflächen gebildet werden, d. h. die Wasserstoffentwicklung eines solchen Kurzschlußelementes ist nicht von außen zu beeinflussen.

Es wurde nun gefunden, daß man die Wasserstoffentwicklung besonders vorteilhaft in einer Zelle durchführen kann, die als negative Elektrode Zinkpulver und als positive Elektrode eine Wasserstoffabscheidungskathode in Gestalt einer Gasdiffusionselektrode besitzt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Abscheidungskathode ein Metall der 8. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Platin, Palladium oder auch Nickel, letzteres besonders in Form eines Raney-Metalls, enthält, da diese Metalle durch eine niedrige Wasserstoffüberspannung ausgezeichnet sind. Die Elektrode wird vorzugsweise in Form einer porösen Elektrode verwendet, z. B. in Form einer Doppelskelett-Katalysatorelektrode nach DBP 10 19 361 oder aber auch in Form einer PTFE-gebundenen Raney-Nickel-Struktur, die in den Maschen eines Netzes oder Streckmetalls eingebettet ist. Die das Zink, den Elektrolyten, einen Separator und die Wasserstoffabscheidungskathode enthaltende Zelle ist zum Außenraum durch eine PTFE-Folie abgeschlossen, durch deren Poren das Gas austreten kann, während jedoch der Austritt des Elektrolyten durch die hohe Kapillardpression in den Poren des unbenetzbaren PTFE verhindert wird.

Es wurde gefunden, daß sich die im Handel befindlichen Zink/Luft-Zellen besonders für Hörgeräte-Anwendungen, ihren eigentlichen Zweck entfremdend, für die neue Aufgabe der Wasserstoffabgabe verwenden lassen, wenn man sie über einen niedrigen Widerstand zunächst unter Verhinderung des Luftzutritts kurzschließt, so daß es zur Wasserstoffentwicklung und zur Entstehung einer Quellströmung kommt. Diese Wasserstoffentwicklung verläuft mit der treibenden Kraft des Potentialunterschieds zwischen der reversiblen Zinkelektrode und der reversiblen Wasserstoffelektrode maximal, d. h. von etwa 0,5 Volt. Durch die Wahl eines geeigneten Schließungswiderstandes läßt sich der Korrosionsstrom vorausberechnen und ggf. eine Veränderung des Innenwiderstands der Korrosionszelle mit der Zeit dem gewünschten Wasserstoffentwicklungsstrom anpassen.

Die in derartigen Zink/Luft-Zellen verwendete Kathode ist jedoch diesem neuartigen Zweck nicht angemessen. Indem man statt der PTFE-gebundenen Aktivkohle eine PTFE-gebundene Raney-Nickel-Masse in ein Nickelnetz einwalzt und diese Schicht dann mit einer porösen PTFE-Folie entsprechend der Patentanmeldung DE-OS 33 42 969 A1 versieht, kann man das geschilderte Zink-Gasdiffusionselektroden-Element dem neuen Zweck optimal anpassen. Grundsätzlich kann als Zinkmaterial sowohl ein massiver Zinkbecher als auch Zinkpulver oder sog. Zinkpulver-Gel benutzt werden, das man zur Herstellung von Primärzellen üblicherweise in der Batterieindustrie benutzt. Zur Verringerung der ungewollten Wasserstoffentwicklung durch Selbstkorrosion kann das Zink in ebenfalls bekannter Weise amalgamiert sein.

Zur Ableitung wird die im Zellgefäß befindliche Zinkpulver- oder Zinkgel-Elektrode mit einem amalgamierten Metallnagel oder auch mit einem verzinkten oder cadmierten Kontaktelement entsprechend hoher Wasserstoffüberspannung kontaktiert. Dieses kann selbstverständlich auch ein aus einem entsprechenden Metall wie Zink oder Messing geformtes Gehäusestück des Zellgefäßes sein. Dieses Gehäusestück ist von dem zweiten

metallischen Gehäusestück, das die gasentwickelnde Elektrode in leitender Verbindung enthält, durch eine elektronisch isolierende Dichtung in bekannter Weise der Batterietechnik getrennt.

Die Zinkmenge, die in einem derartigen Gefäß unterzubringen ist, richtet sich nach der Wasserstoffmenge, die man mit der Zelle erzeugen will. Im Gegensatz dazu ist die gasentwickelnde Elektrode nur nach der Wasserstoffentwicklungsleistung zu dimensionieren. Man kann damit rechnen, daß für die Wasserstoffentwicklung entsprechend einer äquivalenten Menge von 100 mA, das sind 40 Ncm<sup>3</sup>/h, eine Elektrodenfläche von 1 cm<sup>2</sup> ausreichend ist.

Die Dimensionierung der Elektrolytmenge richtet sich ebenfalls nach der eingebrachten Zinkmenge. Bei der Reaktion wird Wasser verbraucht, da Zinkoxid und Wasserstoff entstehen. Die Elektrolytmenge muß also so bemessen sein, daß nach Verbrauch der für die Korrosion erforderlichen Wassermenge noch genügend Elektrolytflüssigkeit vorhanden bleibt. Bei der Zink/Luft-Zelle wird Luftsauerstoff in die Zelle aufgenommen, d. h. das Volumen des Zellinhalts vermehrt sich durch die Reaktion beträchtlich. Eine Zink/Luft-Zelle muß daher auf das Endvolumen aus der Bilanz der bei der Reaktion entstehenden und vergehenden Stoffe eingestellt werden. Das gleiche gilt auch für die Wasserstoff entwickelnde Zelle, allerdings mit dem Unterschied, daß der mit großem Volumen freigesetzte Wasserstoff innerhalb der Zelle nur wenig Volumen einnimmt. Dennoch findet durch die Reaktion eine Verminderung des Gesamtvolumens statt, zumal der entstehende Wasserstoff auch Wasserdampf mit aus dem Zellgefäß heraus trägt. Man wird daher zur Aufrechterhaltung des Kontakts zwischen den an der Reaktion beteiligten Phasen den Elektrolyten unter Druck halten, was z. B. dadurch geschehen kann, daß man ihn unter leichtem Überdruck in das Porensystem eines grobporigen hydrophoben Körpers einbringt oder aber in den entscheidenden Bereichen den Elektrolytkontakt durch Verwendung von hydrophilen saugfähigen Papieren aufrecht erhält. Entsprechend kann auch die Zinkelektrode durch Verwendung eines Federelementes immer im Kontakt mit dem Ableiter und einem Separator gehalten werden, der hydrophil ist und sich zwischen der Zinkelektrode und der gasentwickelnden Gegenelektrode befindet.

Schließlich kann die geringe Volumenänderung der arbeitenden Zelle auch durch leichte Deformation des Zellgehäuses von außen erzwungen werden.

Man kann ein derartiges Element zur Bedrückung von Kolben verwenden, mit deren Hilfe fluide Medien selbsttätig bewegt werden sollen. Da der Innenwiderstand derartiger Zellen nur wenige Ohm beträgt, kann man die langsame Gasentwicklung durch Vorgabe des äußeren Schließungswiderstandes bestimmen und regeln. Als treibende Kraft kann die offene Spannungsdifferenz zwischen der Zinkelektrode und der reversiblen Wasserstoffelektrode gelten, die in 6 n Kalilauge 0,42 V beträgt. Zur Erzeugung eines Wasserstoffstromes, der einem elektrischen Strom von 10 mA äquivalent ist, genügt es deshalb, über einen 50 Ohm Widerstand kurzzuschließen. Bei einer Wasserstoffentwicklung entsprechend einem Strom von 1 mA ist der äußere Schließungswiderstand entsprechend 500 Ohm. Bei diesem Wert spielt eine Schwankung des Innenwiderstandes der Zelle von 10 Ohm schon keine Rolle mehr.

Es sind Fettspender bekannt, bei denen Lagerfett für den Schmiernippel mit Hilfe eines gasentwickelnden

Korrosionselementes der eingangs beschriebenen Art in das zu schmierende Sinterlager gedrückt wird. Bei der Aktivierung wird das Korrosionselement mit Hilfe einer Schraube in den Elektrolytvorrat gestoßen, so daß die Wasserstoffentwicklung beginnen kann. Der Wasserstoff tritt durch eine Kunststoffglocke in den Kompressionsraum hinein und bewegt dort den Kolben, der das Fett in das Lager preßt. Im Gegensatz hierzu befindet sich das gasentwickelnde Element der Erfindung innerhalb des entsprechend gestalteten Kolbenraumes. Man aktiviert es, indem man mittels einer abgedichteten Schraube, z. B. über einen vorher gewählten Schließungswiderstand, den Kurzschluß zwischen der Zinkelektrode und der gasentwickelnden Elektrode herstellt. Zweckmäßigerweise kann das Zellgefäß zum einen Teil durch Verformung des Arbeitskolbens gebildet worden sein, während die Gaselektrode mit einer Dichtung drucksicher in das Zellgefäß eingeschoben ist. Zur Inbetriebsetzung wird der Kurzschluß zwischen der Zinkelektrode und gasentwickelnden Elektrode über einen Widerstand erzeugt, der z. B. in Form einer Widerstandsschicht ausgebildet ist und eine Zeitskala zur Orientierung enthält, die angibt, in welcher Zeit etwa die vorhandene Fettmenge durch das Lager gedrückt wird.

Im Beispiel des geschilderten Elements wird Wasserstoff entwickelt, da der gesamte aktive Zellinhalt aus mit Wasser oxidierbarer Substanz besteht. Setzt man anstelle von Zink Cadmium ein, so ließe sich die Wasserstoffentwicklung nicht durch Kontakt mit einem Metall mit niedriger Wasserstoffüberspannung erzeugen. Man kann jedoch auch ein solches Element zur Wasserstoffentwicklung benutzen, wenn man mit Hilfe einer Spannungsquelle einen Strom durch das Element schickt, derart, daß das Cadmium als Anode, die wasserstoffentwickelnde Elektrode jedoch als Kathode geschaltet ist, d. h. aber, in diesem Fall wird die Kathode mit dem negativen Pol, die Cadmumelektrode mit dem positiven Pol der Spannungsquelle verbunden. Auch diese Zelle entwickelt Wasserstoff, der dem durchfließenden Strom äquivalent ist. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Zinkelement besteht hier jedoch nicht die Gefahr einer Wasserstoffentwicklung im stromlosen Zustand, da das Cadmium als edleres Metall im Vergleich zum Wasserstoff diesen nicht aus der Verbindung mit dem Sauerstoff verdrängen kann.

In manchen Fällen möchte man die Entwicklung von Wasserstoff umgehen. Dann kann man auch in der geschilderten Weise ein Sauerstoff entwickelndes Element bauen, indem man Sauerstoff an Elektroden der beschriebenen Art anodisch abscheidet. Als Gegenelektrode kann man in diesem Fall ein Metalloxid verwenden, z. B. Silberoxid, Quecksilberoxid, Nickeloxid, Bleidioxid oder auch Mangandioxid, wobei diese Oxide je nach ihrem elektrochemischen Verhalten zum Metall (Silber, Quecksilber, Kupfer) bzw. zu einem niederwertigen Oxid reduziert werden ( $Mn_3O_4$ ). Allerdings ist der Strombedarf zur Entwicklung einer entsprechend großen Gasmenge im Falle des Sauerstoffs doppelt so hoch wie im Falle des Wasserstoffs, da das Sauerstoffmolekül die elektrochemische Wertigkeit 4, der Wasserstoff jedoch die elektrochemische Wertigkeit 2 besitzt.

Es müssen jedoch nicht unbedingt Metalloxide sein, die als Sauerstoffspender-Elektroden auftreten. So kann man z. B. in einer entsprechend aufgebauten Zelle Nitrationen zu Ammoniak reduzieren, während an der Gegenelektrode gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird. Sowohl für die Sauerstoffabscheidungs- als auch für die Nitratreduktions-Elektrode eignen sich die geschilder-

ten Raney-Nickel enthaltenden Elektroden, umgekehrt kann auch Ammoniak als Wasserstoffspender in einer elektrochemischen Zelle fungieren, da Ammoniumionen z. B. an Raney-Nickel enthaltenden Elektroden bei anodischem Stromfluß zu Nitrit bzw. Nitrationen oxidiert werden, während an der Gegenelektrode Wasserstoff gebildet wird.

Allen den hier geschilderten Gasentwicklungszellen ist gemeinsam, daß sie im Ausgangszustand a) nur elektrochemisch oxidierbare Substanz und eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode und wäßrigen Elektrolyten oder b) nur elektrochemisch reduzierbare Substanz und eine Sauerstoff-Entwicklungselektrode und einen wäßrigen Elektrolyten enthalten und bei von außen erzwungenem Stromdurchgang Wasserstoff oder Sauerstoff gebildet wird, der in den Poren einer Gasdiffusionselektrode entsteht und über die Poren einer hydrophoben Diffusionsmembran in den Außenraum gelangen kann, während der Elektrolyt durch die hohe Kapillardepression dieser Membran im Innenbereich des Zellgefäßes gehalten wird.

In der beiliegenden Abb. 1 ist der Aufbau einer erfindungsgemäßen Zelle beispielhaft dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine Knopfzelle bestehend aus einem Becher 1 und einem Deckel 2, die zusammen mit der Kunststoffdichtung 3 das Gehäuse bilden. 4 ist die im Deckel untergebrachte und durch diesen kontaktierte aktive Masse in Form eines elektrolythaltigen Zinkgels oder aber in Form einer porösen Braunstein-Tablette. 5 ist ein kompressionsfähiger poröser Körper, in dem eine zusätzliche Elektrolytmenge bereitgestellt werden kann. 6 ist ein elektrolytgetränktes Vlies, 7 ein Separator, z. B. in Form einer Ionenaustauscherfolie. Diese Folie wird durch den Stützring 8 in Position gehalten. 9 stellt die Gasdiffusions-Elektrode dar, die z. B. aus der PTFE-gebundenen Raney-Nickel-Pulverschicht besteht, die in ein Nickelnetz eingewalzt wurde und zur Becherbodenseite hin eine poröse PTFE-Folie besitzt. Der metallische Stützring 8 kontaktiert die Gasdiffusions-Elektrode und verbindet sie elektrisch mit dem Bechergefäß 1. 10 ist eine grobe Vlies-Schicht, die dazu dient, das aus der Gasdiffusions-Elektrode im Betrieb flächig austretende Gas zu dem Loch 11 im Becherboden hinzuleiten und dort nach außen treten zu lassen.

Da jedes Zink-Atom zwei Elektronen freisetzt, d. h. ein Wassermolekül unter Wasserstoffbildung zu reduzieren gestattet, müssen auf 65 g Zink 18 g Wasser anteilig in die Zelle eingebracht werden.

- Leerseite -

3532335

Nummer:

35 32 335

Int. Cl.4:

C 25 B 1/04

Anmeldetag:

11. September 1985

Offenlegungstag:

12. März 1987

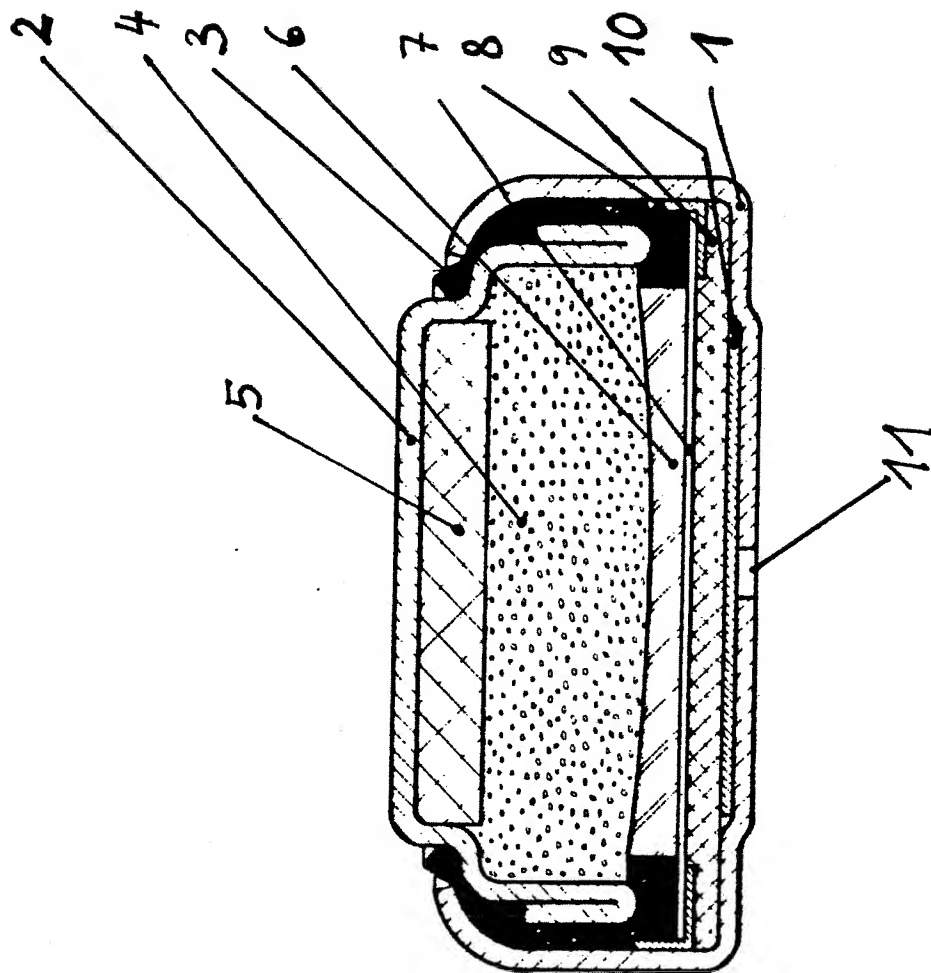


Abb. 1

ORIGINAL INSPECTED